两种 Ni-Cr-B-Si 系合金等离子堆焊层组织结构和显微硬度的研究

葛言柳[1]，邓德伟[1]，鲁俊[1]，田鑫[2]，关锰[2]
(1.大连理工大学 材料科学与工程学院，大连 116024；2.沈阳鼓风机(集团)有限公司，沈阳 110869)

[摘 要] 采用等离子堆焊技术在 304L 不锈钢表面堆焊 Ni-Cr-B-Si 合金粉末熔覆层。应用扫描电子显微镜、电子探针、X-射线衍射仪、显微硬度计等测试手段，研究两种 Ni-Cr-B-Si 系合金成分等离子堆焊层组织结构和显微硬度。结果表明：堆焊合金层组织由 γ-Ni 树枝晶和树枝晶间多元共晶组成；Cr，C，B 和 Si 元素含量增加，树枝状组织含量大幅减少，碳化物和硼化物含量显著增加。硬度测试结果表明：硼化物和碳化物含量增大使得堆焊层硬度显著提高。

[关键词] 等离子堆焊；Ni-Cr-B-Si；显微组织；硬度
[中图分类号]TG146.1+5；TG456.2 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)01-0005-04

Study on Microstructure and Microhardness in PTA Weld Hardfacings of Two Types of Ni-Cr-B-Si Alloys

GE Yan-liu[1], *DENG De-wei*[1], *LU Jun*[1], *TIAN Xin*[2], *GUAN Meng*[2]
(1. School of Material Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Shenyang Blower Group, Shenyang 110869, China)

[**Abstract**] The Ni-Cr-B-Si alloy powder was deposited on the surface of 304L stainless steel by plasma transferred arc welding(PTAW). To determine the microstructure and properties of hardfacings with two types of alloys, scanning electron microscope, X-ray diffraction, electron microprobe and hardness tester were employed. The results show that the coatings consist of γ-Ni dendrites and eutectic mixture as interdendritic constituents. It is found that the content fraction of the dendritic phases drastically decreases and the proportion of chromium borides and carbides increases with an increase of Cr, C, B and Si content. Microhardness testing reveals that an increase in content of chromium borides and carbides leads to a significant increase of hardness.

[**Key words**] PTAW; Ni-Cr-B-Si; microstructure; hardness

等离子堆焊(亦称等离子喷焊，国外称为 PTA 工艺)，是采用氩气等离子弧作高温热源，采用合金粉末作填充金属的一种表面熔敷(堆焊)合金的工艺方法。由于采用了热量集中、可控性好的等离子弧作热源，采用了易于熔化，特别是自熔性好的合金粉末作填充金属，从而与其它表面堆焊方法相比，具有以下特点：堆焊层硬度均匀，组织均一，易于避免质量缺陷；母材冲淡率低，变形小；过程连续，易于自动化等[1-4]。

镍基耐磨堆焊合金包括含硼合金和含 Laves 相合金。Ni-Cr-B-Si 系合金是含硼合金中较为常见的一种。镍是面心立方结构，对很多金属都有很大的溶解度，故镍基堆焊合金组织中有起固溶强化作用的奥氏体(γ)。另外由于铬、硼、硅等元素的加入，使得在奥氏体基体上析出第二相。C. Sudha 等[5]指出，Ni-Cr-Si-B 系堆焊合金层中包括近表面区域的 γ-Ni+Cr_2B，中间区域的 Cr_7C_3，Cr_3C_2 和 Cr_2B 以及近表面区域的针状碳化物结构。D. Kesavan 等人[6]指出，Ni-Cr-Si-B 系堆焊合金层主要包括树枝状的 γ-Ni 以及分布在树枝晶之间的碳化物和硼化物。T. Liyanage 等人[7]指出，典型的 Ni-Cr-B-Si 系合金组织结构受铬元素含量影响，铬、碳、硼元素含量发生微小变化，堆焊层组织结构会发生明显变化。

[收稿日期]2011-11-01；[修回日期]2011-11-24
[基金项目]国家自然科学基金(11072045)；国家 973 课题(2011CB013402)
[作者简介]葛言柳(1986－)，男，安徽人，硕士生，主攻奥氏体不锈钢等离子堆焊组织和性能。
[通讯作者]邓德伟(1974－)，男，吉林人，博士，副教授，主要研究方向为材料显微组织结构分析检测，耐热、耐磨及耐蚀材料组织与性能，核泵材料研究与应用等。

文中主要研究不同合金成分对等离子堆焊层组织结构和性能的影响。

1　实验

采用等离子堆焊技术在 304L 不锈钢基体上堆焊 Ni-Cr-B-Si 系合金粉末。合金的化学成分(以质量分数示之)见表 1,焊接参数为:电流 130 A,电压 30 V,摆动幅度 20 mm,焊接速度 40 mm/min,保护气速度 10 L/min,送粉速度 10 g/min。堆焊前将 304L 不锈钢基体在 200 ℃下保温 2 h,消除应力,以避免堆焊后产生变形和开裂。焊后试件在蛭石粉中缓冷至室温。

表 1　合金粉末的化学成分

Tab.1 Chemical composition of alloy powders　%

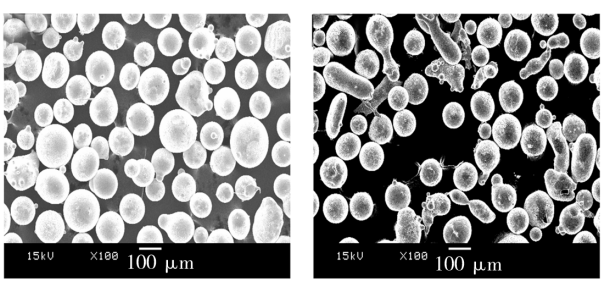
编号	C	Cr	Si	Fe	B	Ni
1	0.1～0.2	7.8～8.0	3.1～4.0	3.0～4.0	2.0～2.5	余量
2	0.1～0.5	15～16	4.1～4.5	10～14	3.0～3.6	余量

用 XRD-6000 型 X-射线衍射仪对堆焊合金层进行物相分析,JSM-5600LV 型扫描电镜对堆焊合金层组织结构进行观察分析,EPMA-1600 型电子探针对堆焊合金层进行定量成分分析和面扫描分析,MVC-1000B 型维氏硬度计测量堆焊层剖面硬度梯度,载荷为 1 kg,加载时间为 15 s。

2　结果及讨论

2.1　Ni-Cr-Si-B 合金粉末

图 1 为初始堆焊合金粉末的显微形貌,合金 1 粒子粒度为 50～200 μm,合金 2 粒子粒度为 45～150 μm 之间,由于粒子的成形与气体分子束流有关系,使得有些粒子带有类似尾巴的结构。



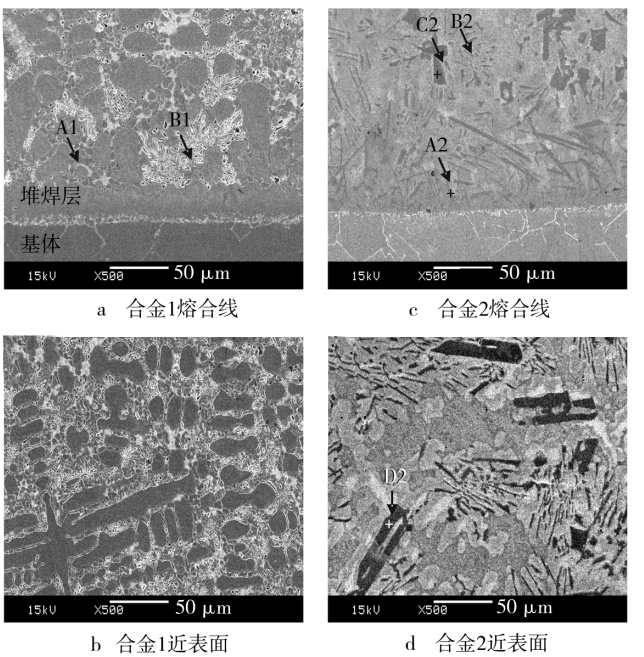
a 合金1　　b 合金2

图 1　合金粉末形貌

Fig.1 SEM micrograph of original alloy powders

2.2　堆焊合金微观组织

图 2 为等离子堆焊合金层组织形貌。可见随着距熔合线距离不同,堆焊层出现了明显的组织不均匀,即组织梯度。图 2a 和 c 可见合金 1 和 2 在熔合线处均出现明显的熔合区,并且合金 1 的熔合区宽度明显高于合金 2。图 2a 灰色区域为 γ-Ni 树枝晶过饱和固溶体,枝晶间由共晶组织组成,树枝晶在近熔合区垂直于熔合线生长,在近表面区域没有明显的方向性。共晶组织形态包括黑灰色组织(A1) 和白亮色组织(B1)。合金 2 堆焊层近熔合线处 γ 基体上分布着针状结构(A2),随着距熔合线距离增大,出现了明显的散落小花状结构(B2)和块状结构(C2),在近表面区域,散落状结构含量增大,并且出现了长片状结构(D2),如图 2d 所示。



a 合金1熔合线　　c 合金2熔合线

b 合金1近表面　　d 合金2近表面

图 2　等离子堆焊合金层组织形貌

Fig.2 SEM images of the nickel-based alloy coating

等离子堆焊技术具有低稀释率、温度高以及离子束流集中等优点。在焊接过程中,熔池底部冷却速度非常快,因为不锈钢基体类似散热器一样,与堆焊层之间有良好的热交换和热传导。在近熔合线区域,由于冷却速度较慢,使得熔池较长时间停留在高温下,熔池中液体来不及凝固,并且液态成分起伏较大,局部微区冷却速度不同。在熔池的中部,由于液体结晶潜热的释放,基体传热和结晶潜热保持局部平衡,使得液相中的温度梯度和凝固梯度进一步减小,成分过冷加大,晶核迅速长大[1]。在近表面区域,固体传热的作用微小,但是保护气流产生的对流散热作用显著,使得冷却速度较快。因此堆焊层组织的不均匀性非常明显。

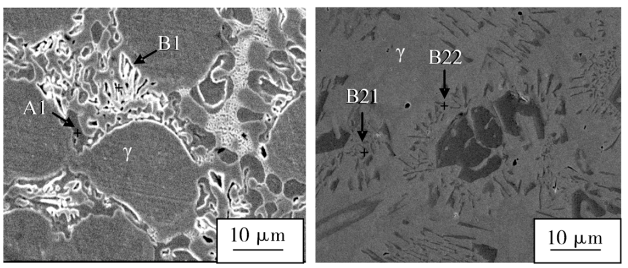
图 3 为堆焊合金层典型组织的显微形貌,可以看出合金 1 包括黑灰色结构(A1)、白亮色组织(B1)。合金 2 包括长条状或块状结构(A2)和不规则散落状结构。此散落状结构有两种形态,一种单独分布(B21),一种围绕块状结构分布(B22)。以电子探针对合金 1 和 2 的堆焊层各相化学成分进行了测定,其结果(以质

量分数示之)见表 2。

表 2　合金 1 和 2 堆焊层成分

Tab. 2 Chemical composition of alloy 1 and 2 hardfacings　%

合金	编号	形态	C	B	Si	Fe	Ni	Cr	类型
1	A1	黑灰色	0.863	0.563	56.312	3.535	25.863	12.864	Ni-Si 化合物
	B1	白亮色	0	0.079	0.069	3.906	80.198	15.748	富 Ni 相
	γ	基体	0	0.023	0	17.890	73.908	8.179	γ
2	A2	针状	5.658	0.786	0.008	23.463	19.098	51.077	碳化物
	B21	单独分布	0.056	18.986	2.776	23.059	39.087	19.274	硼化物
	B22	围绕分布	0.067	12.368	0.263	18.293	40.906	28.103	硼化物
	C2	块状	0.643	12.098	0.064	5.578	5.490	76.707	碳化物
	D2	长片状	6.784	0.672	0.028	9.096	2.986	80.452	碳化物
	γ	基体	0	0.052	0.091	28.096	58.263	13.498	γ



a 合金1堆焊层　　b 合金2堆焊层

图 3　堆焊合金层典型组织形貌

Fig. 3 SEM images of typical microstructures of coating

图 4 为堆焊合金层的 XRD 分析结果,可见合金 1 堆焊层主要含有 $FeNi_3$,合金 2 堆焊层主要含有 $FeNi_3$,$Cr_{23}C_6$ 和 BCr。

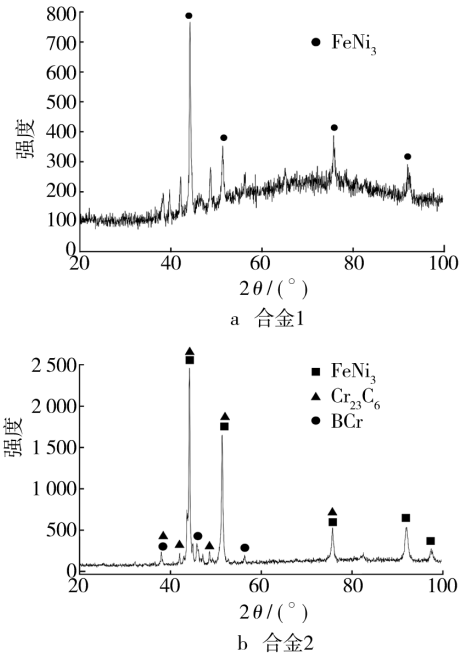
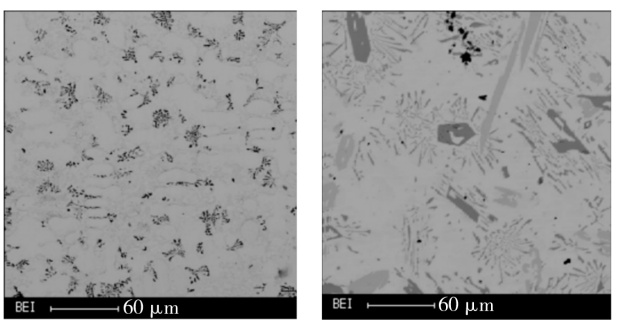


图 4　堆焊层 1 和 2 的 XRD 分析

Fig. 4 XRD pattern obtained from coating 1and 2

图 5 为合金 1 和 2 堆焊层背散射电子图。图 5a 中灰色区域主要分布着 Ni 元素和 Fe 元素,以及一定量的 Cr 元素;黑灰色区域主要分布着 Ni 元素、Cr 元素以及少量 Fe 元素;黑色区域主要分布着 Ni 元素、Si 元素和少量 C 元素。所以不难看出,灰色区域为 γ-Ni;黑灰色区域为富 Ni,Fe 和 Cr 相;黑色区域为富 Si-Ni 化合物。图 5b 中灰色区域主要分布着 Ni 元素和 Fe 元素,以及少量的 Cr 元素;深灰色区域长片状分布 C 元素和 Cr 元素;深灰色区域散落不规则结构主要分布着 B 元素和 Cr 元素,以及少量基体元素 Ni;浅黑色区域块状结构主要分布着 C 元素和 Cr 元素;深黑色区域主要分布着 Si 元素和 Ni 元素。所以不难看出,灰色区域为 γ-Ni;深灰色长片状结构为碳化物;深灰色区域散落状不规则结构为硼化物;浅黑色块状为碳化物;深黑色为 Si-Ni 化合物。此 Si-Ni 化合物为 Ni_3Si[5],并且随着 B 元素含量的增加,形成 Ni_3Si 所需的 Si 元素的含量降低。合金 2 相对于合金 1,B 元素含量明显提高,所以形成 Ni_3Si 所需的 Si 元素含量相对较低[8]。但是影响 Ni_3Si 形成的原因还包括冷却速度和 Ni_3Si 的形成温度。合金 2 堆焊层 Ni_3Si 含量较低,且分布不均匀。



a 合金1　　b 合金2

图 5　合金 1 和 2 堆焊层背散射电子图

Fig. 5 BEI morphology of alloy 1 and 2 hardfacings

图 6 为合金 1 堆焊层沿熔合线附近 Si 元素线扫描。可见,从基体至堆焊层 Si 元素的平均含量明显增加。这是因为冷却速度不同,使得 Si 元素溶质在熔池液固界面处的分配不同[5]。

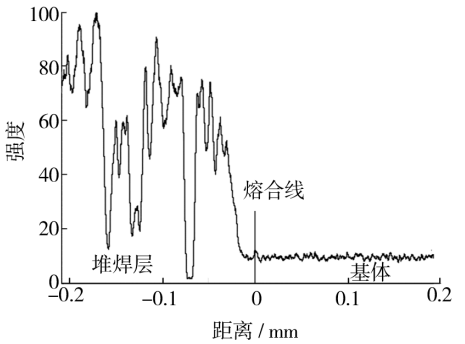


图 6 合金 1 堆焊层熔合线处 Si 元素线扫描

Fig. 6 Elemental line scan using an electron microprobe for Si across fusion line of alloy coating 1

γ-Ni 属于面心立方结构，Ni 元素对于很多元素有很大的溶解能力，例如 Fe 元素在 Ni 中的溶解度可达 35%，因此堆焊层奥氏体基体中含有较多的 Fe 元素。B 元素和 Si 元素能提高堆焊合金在焊接过程中的自熔性，有利于焊接的进行，合金 2 相对于合金 1 有较多的 B 元素和 Si 元素，所以其焊接过程更易进行，这与图 2a 中较宽的熔合区一致。Cr 是中强碳化物形成元素，所以 Cr 元素含量的差别会影响堆焊层中第二相的形态和数量。此外，B 元素的加入，有利于降低共晶组织的熔点，增大凝固区间，更有利于共晶组织的形成。合金 2 相对于合金 1，B 元素含量增加，更有利于形成散落不规则结构，如图 3b 中 B21 和 B22。可见在相同的焊接参数条件下，初始合金粉末化学成分不同，堆焊层组织结构也不相同。

2.3 堆焊合金层硬度分布

图 7 为堆焊合金层剖面硬度曲线，可以看出 304L 不锈钢基体的硬度为 220HV 左右，堆焊层的硬度有明显提高。合金 1 堆焊层的硬度在 470HV 左右，合金 2 堆焊层的硬度在 660HV 左右，合金 1 和 2 堆焊层的硬度均较为平稳。堆焊层奥氏体基体是面心立方结构，主要的强化方式为固溶强化、第二相强化。铬是中强碳化物形成元素，其与碳元素形成形态不同的碳化物。Cr，C，B 和 Si 元素含量的增加，使得合金 2 堆焊层中碳化物和硼化物含量增加，这是合金 2 堆焊层硬度变化的主要原因。在区域 1 熔合线附近出现了明显的过渡区域，即硬度梯度。这是因为在等离子堆焊过程中，会出现明显的元素扩散和稀释[9-10]。合金 2 堆焊层过渡区的宽度明显小于合金 1，这与图 2 金相组织熔合区的宽度相符。这是因为合金 2 相对于合金 1，初始粉末中含有较多的 B 和 Si 元素，能增加焊接过程中合金粉末的自熔性，使得焊接易于进行。

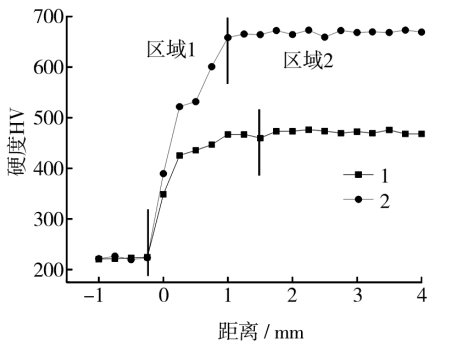


图 7 堆焊合金层显微硬度曲线

Fig. 7 Hardness profile taken across the cross section of coatings

3 结论

1) Ni-Cr-B-Si 系等离子堆焊合金层组织包括 γ-Ni 树枝晶固溶体基体和树枝晶间共晶组织。

2) Cr，C，B 和 Si 元素含量增加，熔合区宽度变大，树枝状组织含量大幅减少，碳化物和硼化物含量显著增加，组织不均匀性变得更加明显。

3) Cr，C，B 和 Si 元素含量增加，堆焊层的硬度明显增加，硬度过渡区缩小，硬度梯度增大。这与碳化物和硼化物含量增加有关。

[参 考 文 献]

[1] 向永华，徐滨士，吕耀辉，等. 等离子熔敷快速成形铁基合金的设计及其组织和性能评价[J]. 中国表面工程，2010，23(4)：40－43.

[2] XU G J，MUNEHARU Kutsuna，LIU Z J，et al. Characteristics of Ni-based Coating Layer Formed by Laser and Plasma Cladding Processes[J]. Materials Science and Engineering A，2006，417：63－72.

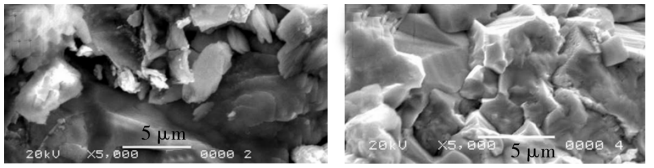
[3] CH Just，BADISCH E，WOSIK J. Influence of Welding Current on Carbide/Matrix Interface Properties in MMCs [J]. Journal of Materials Processing Technology，2010，210(2)：408－414.

[4] CHENG Z，FENG T，HONG R P，et al. Non-transferred Arc Plasma Cladding of Stellite Ni60 Alloy on Steel[J]. Surface & Coatings Technology，2002，155(1)：80－84.

[5] SUDHA C，SHANKAR P，SUBBA Rao R V，et al. Microchemical and Microstructural Studies in a PTA Weld Overlay of Ni-Cr-Si-B Alloy on AISI 304L Stainless Steel [J]. Surface & Coatings Technology，2008，202(10)：2103－2112.

[6] KESAVAN D，KAMARAJ M. The Microstructure and High Temperature Wear Performance of a Nnickel Base Hardfaced Coating[J]. Surface & Coatings Technology，2010，204(24)：4034－4043.

(下转第 19 页)



a 常规电沉积　　b 超声电沉积

图 2　掺 Bi 二氧化铅电极的表面形貌

Fig. 2 SEM photograph of bismuth-doped PbO_2 electrode

3　结论

1）引入超声波进行电沉积制备二氧化铅电极，可延长电极寿命。

2）掺杂 Bi 和在电沉积过程中引入超声波，有利于提高二氧化铅电极在含苯酚废水电氧化过程中的电催化性能。

[参 考 文 献]

[1] JOW Jiin-jiang, LEE An-chen, CHOU Tse-chuan. Paired Electro-oxidation. I. Production of Benzaldehyde [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1987, 17(4): 753－759.

[2] 王惠君. 二氧化铅电极的制备及其应用[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 1999, 18(2): 165－167.

[3] 惠灵. 胡春华. 钛基二氧化铅电极的制备及其对甲基橙的降解[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(9): 28－30

[4] 春雷, 顾丁红, 陆晶, 等. 新型二氧化铅电极处理硝基苯废水[J]. 环境科学研究, 2006, 19(4): 66－69.

[5] 温青, 乔晓时. 铁掺杂 PbO_2/Ti 电极电催化氧化苯酚的实验研究[J]. 化学工程师, 2006(5): 42－43.

[6] 刘瑛, 魏守强, 王思字, 等. 钛基 PbO_2 电极的制备及其电催化性能[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(12): 1－4.

[7] 蔡天晓, 鞠鹤, 武宏让. β-PbO_2 电极的改性制备及性能[J]. 表面技术, 2002, 31(5): 22－23.

[8] UEDA M, WATANABE A, KAMEY AMA T. Performance Characteristics of a New Type of Lead Dioxide-coated Titanium Anode[J]. J Appl Eleetrochem, 1995, 25: 817－822.

[9] PETERSON I, AHLBER E, BERGHULT B. Parameters Influencing the Ratio between Electrochemically Formed and β-PbO_2[J]. Power Sources, 1998, 76: 98－105.

[10] POPOVIE N D, COX J A, JOHNSON D C. A Mathematical Model for Anodic Oxygen-transfer Reactions at Bi (V)-doped PbO_2-film Electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 456(1/2): 203－209.

[11] FENG Jian-ren, JOHNSON D C. Titanium Substrates for Pure and Doped Lead Dioxide Films[J]. Journal of Electrochemical Society, 1991, 138(11): 3328－3337.

[12] 张新革. 钛基体金属电极的表面处理方法: 中国, 94110289. 0[P]. 1995-12-27.

[13] 王雅琼, 童宏扬, 许文林. SnO_2 + Sb_2O_3 中间层制备条件对 Ti/SnO_2 + Sb_2O_3/PbO_2 阳极性能的影响[J]. 应用化学, 2004, 21(5): 437－441.

[14] 孙凤梅, 曾明敏. 新型二氧化铅电极的制备及其性能研究[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 30－31.

[15] LIN C S, ANG S K. Formation of Cerium Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(2): 54－59.

[16] 申晨, 薛玉君, 刘红彬, 等. 超声电沉积法制备 Ni-Y_2O_3 纳米复合镀层的工艺[J]. 材料保护, 2009, 42(7): 25－28.

[17] 司东宏, 薛玉君, 申晨. 超声电沉积制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层及其结构和性能的研究[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 10－12.

(上接第 8 页)

[7] LIYANAGE T, FISHER G, GERLICH A P. Influence of Alloy Chemistry on Chemistry on Microstructure and Properties in NiCrBSi Overlay Coatings Deposited by Plasma Transferred Arc Welding (PTAW)[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(3): 759－765.

[8] JOHN DuPont N, JOHN Lippold C, SAMUEL Kiser D. Welding Metallurgy and Weldability of Nickel Base Alloys [M]. Hoboken: John WIiley & Sons, Inc, 2009: 113－129.

[9] D′OLIVEIRA Ascm, VILAR R, FEDER C G. High Temperature Behaviour of Plasma Transferred Arc and Laser Co-based Alloy Coatings [J]. Applied Surface Science, 2002, 201(1/2/3/4): 154－160.

[10] CHANG J H, CHANG C P, CHOU J M, et al. Microstructure and Bonding Behavior on the Interface of an Induction-melted Ni-based Alloy Coating and AISI 4140 Steel Substrate [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(20): 3173－3181.